

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

10

(11)Publication number : 08-333528

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/44
B05D 1/36
C08G 18/58
C08G 18/70
C08G 59/14

(21)Application number : 07-168235

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1995

(72)Inventor : YOSHIDA TATSUO
SHIRAKAWA SHINSUKE
MURAKAMI RYOICHI

(54) DOUBLE LAYERED MEMBRANE-FORMING CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cationic electrodeposition coating composition capable of separating into two layers so as to form a layer rich in an epoxy-based cationic resin excellent in corrosion resistance to the side of a metal substrate and another layer rich in an acryl-based cationic resin excellent in weather resistance to the surface side.

CONSTITUTION: This double layered membrane forming cationic electrodeposition coating composition is obtained by dispersing (a) an amine modified epoxy-based cationic resin, (b) a self cross-linking acryl-based cationic resin having 100-200 hydroxyl value obtained by adding a half blocked diisocyanate to a cationic acrylic resin having a lower solubility parameter by at least 0.5 than that of the amine modified epoxy-based cationic resin, and (c) a blocked polyisocyanate curing agent into an aqueous medium containing a neutralizing agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333528

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R J		C 0 9 D 5/44	P R J
B 0 5 D 1/36			B 0 5 D 1/36	A
				B
C 0 8 G 18/58	N E K		C 0 8 G 18/58	N E K
18/70	N F D		18/70	N F D

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-168235

(22) 出願日 平成7年(1995)6月8日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 吉田 龍牛

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 白川 信介

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 村上 良一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 迪夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 複層塗膜形成カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 金属素地側に耐食性にすぐれたエポキシ系カチオン樹脂に富む層が形成され、表面側に耐候性に富むアクリル系カチオン樹脂に富む層が形成されるように、二層に分離するカチオン電着塗料組成物を提供する。

【構成】 (a) アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、
(b) アミン変性エポキシ系カチオン樹脂より少なくとも0.5低い溶解度パラメーターを有するカチオン性アクリル樹脂へハーフブロックジイソシアネートを付加して得られるヒドロキシル価100～200の自己架橋性アクリル系カチオン樹脂、および(c) ブロックポリイソシアネート硬化剤を、中和剤を含む水性媒体に分散してなるカチオン電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、

(b) 前記アミン変性エポキシ系カチオン樹脂より少なくとも 0.5 低い溶解性パラメーターを有するカチオン性アクリル樹脂へハーフブロックジソシアネート化合物を付加してブロックイソシアネート基を導入したヒドロキシル価 100～200 の自己架橋性アクリル系カチオン樹脂、および

(c) ブロックポリイソシアネート硬化剤を中和剤を含む水性媒体中に分散してなり、前記 (a) 成分と (b) 成分の固形分重量比が 80:20～30:70であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物

【請求項 2】 前記 (b) 成分は、オキシラン環含有アクリル樹脂へ (i) アミンによるオキシラン環の開環によるアミノ基の導入、および (ii) ハーフブロックイソシアネート化合物との付加反応によるブロックイソシアネート基の導入を任意の順序で行って得られる自己架橋性アクリル系カチオン樹脂である請求項 1 の組成物。

【請求項 3】 前記 (b) 成分は、アミノ基含有アクリルモノマーおよびヒドロキシル基含有アクリルモノマーを含んでいるアクリル樹脂へハーフブロックイソシアネート化合物との反応によってブロックイソシアネート基を付加して得られる自己架橋性アクリル系カチオン樹脂である請求項 1 の組成物。

【請求項 4】 前記 (a) 成分および (b) 成分の合計固形分 100 重量部あたり、(c) 成分を固形分として 10 ないし 100 重量部含んでいる請求項 1 ないし 3 のいずれかの組成物。

【請求項 5】 被塗物上に請求項 1 ないし 4 のいずれかの電着塗料組成物を塗装、焼付した後、その上に溶剤形塗料、粉体塗料または水性塗料を塗装、焼付けることを特徴とする塗装方法。

【請求項 6】 被塗物に請求項 1 ないし 4 のいずれかの電着塗料組成物を塗装した後、その上にウェットオンウェットで溶剤形塗料、粉体塗料または水性塗料を塗装し、全体を同時に焼付けすることを特徴とする塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明の背景

本発明は、カチオン電着塗料組成物、特に耐食性と耐候性にすぐれたカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】 カチオン電着塗料に使用される基体樹脂としては、アミン変性エポキシ樹脂、アミン変性アクリル樹脂などが知られており、そのうちアミン変性エポキシ樹脂は耐食性にすぐれ、アミン変性アクリル樹脂は耐候性にすぐれているので、これらの性能が要求される用途に応じて使い分けされる。単独で両方の性能にすぐれた基体樹脂は知られていないので、耐食性および耐候性の両方が要求される分野では、エポキシ系およびアクリル系のカチオン樹脂をブレンドして用いるほかはなかつ

た。しかしながら当然のことながら、均一なブレンド系の耐食性および耐候性は、それぞれエポキシ系カチオン樹脂およびアクリル系カチオン樹脂を単独で使用した場合に及ばない。

【0003】 そこで電着塗装後焼付時に、金属素地側に耐食性にすぐれたエポキシ系カチオン樹脂に富む層が形成され、表面側に耐候性にすぐれたアクリル系カチオン樹脂に富む層が形成されるように、二層に分離するブレンド組成物が提案されている。このようなエポキシ／アクリルブレンド系カチオン電着塗料組成物は、例えば以下の先行文献に開示されている。

【0004】 特開昭 62-174277

特開昭 63-51470

特開平 2-33069

特開平 2-160876

【0005】 これら先行技術においてエポキシ系カチオン樹脂とブレンドされるアクリル系カチオン樹脂は、非自己架橋性か、または非イオン性である。これらのブレンド系は、二層に分離した時エポキシ樹脂に富む層に相対的に多く移行するブロックポリイソシアネートによって架橋、硬化するので、アクリル樹脂が自己架橋性でなければアクリル樹脂に富む層の架橋密度が不満足になり易い。そのため電着塗膜の上に溶剤型塗料を上塗りした時、上塗り塗料に含まれる溶剤によって電着塗膜が侵され、すぐれた外観を有する塗装仕上げが得られない。

【0006】 非イオン性アクリル樹脂をブレンドした系にあつては、アクリル樹脂自体が電荷を持たないので十分な耐候性が得られるのに十分な量をブレンドすることができない。

【0007】 一般にこれらエポキシ／アクリルブレンド系カチオン電着塗料は、主として電着塗料層の下塗り層の上に直接上塗り層が施される 2 コート仕上げに使用されるので、上塗り層との密着性が肝要である。ところが、ブレンドがそれぞれの成分に富む二層に分離する性能と、分離したアクリル成分に富む表面層の上塗り層との密着性は両立し難い。先行技術のエポキシ／アクリルブレンド系はいずれもこの問題を解決していない。

【0008】 本発明の開示

従って本発明の課題は、先行技術によるエポキシ／アクリルブレンド系カチオン電着塗料組成物の欠点を解消ないし軽減することである。

【0009】 このため本発明は、

(a) アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、(b) 自己架橋性アクリル系カチオン樹脂および

(c) ブロックポリイソシアネート硬化剤を中和剤を含む水性媒体中に分散してなるカチオン電着塗料組成物を提供する。本発明によれば、前記自己架橋性アクリル系カチオン樹脂は、カチオン性アクリル樹脂へハーフブロックジソシアネート化合物との付加反応によってブロックイソシアネート基を導入することによ

って得ることができる。

【0010】本発明によれば、(b)成分の出発樹脂であるカチオン性アクリル樹脂は、前記(a)成分のエポキシ系カチオン樹脂よりも少なくとも0.5、好ましくは0.5～2.0低い溶解性パラメーター(S.P)値を有する。これにより、(a)成分および(b)成分のブレンド系がそれぞれの成分に富む二層に分離する性能が高まる。

【0011】さらに本発明によれば、前記(b)成分の樹脂は、100～200のヒドロキシル価を有する。これにより塗膜が(a)成分および(b)成分に富む二層へ分離する性能と、分離した(b)成分に富む表面層の上塗り塗料への密着性が両立可能となる。さらにこの樹脂の比較的高いヒドロキシル価はブロックポリイソシアネート硬化剤との架橋点を提供し、自己架橋性の付与と組合せて(b)成分に富む表面層の架橋密度を向上させるのに役立つ。

【0012】本発明の組成物は、(a)成分のエポキシ系カチオン樹脂と、(b)成分の自己架橋性アクリル系カチオン樹脂を、固形分重量比で、前者80～30対後者20～70の割合で含んでいる。これは、(b)成分自体が電着に必要な電荷を持っておりかつ自己架橋性であるため、耐候性を満足させる割合で(b)成分をブレンドすることが可能であることを意味し、かつその場合上塗りによって外観が低下しない十分な硬化度が得られる。

【0013】好ましい実施態様の説明

(a)成分

アミン変性エポキシ系カチオン樹脂はカチオン電着塗料の分野では周知である。一般にこれらは分子内に複数のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ環を1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環して製造される。出発樹脂の典型例は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物のエピクロルヒドリンとの反応生成物であるポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

【0014】出発樹脂はアミンによるエポキシ環の開環反応の前に、2官能のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ビスフェノール類、2塩基性カルボン酸等を使用して鎖延長して用いることができる。またジイソシアネート化合物と直接、またはそれをメタノール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られるビスウレタンとの反応によりオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂を生成させた後、アミン類と反応させてもよい。本出願人の特開平5-306327参照。また出発樹脂は、アミンとの反応の前に、分子量またはアミン当量の調節、熱フロー性の改善等を目的として、一部のエポキシ環に対して2-エチルヘキサノール、ノニルフ

ェノール、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルのようなモノヒドロキシ化合物を付加して用いることもできる。

【0015】次に鎖延長および/またはモノヒドロキシ化合物で変性した樹脂を含む出発物質は、アミンとの反応によってエポキシ環を開環し、アミノ基が導入される。使用し得るアミンの例は、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酸塩などの1級、2級または3級アミン酸塩である。アミノエチルエタノールアミンメチルイソブチルケチミンのようなケチミンブロック1級アミノ基含有2級アミンもしばしば使用される。これらのアミンは残っているエポキシ環の全部を開環するようにエポキシ環に対して少なくとも当量で反応させなければならない。

【0016】(b)成分

カチオン性アクリル樹脂は、分子内に複数のオキシラン環および複数のヒドロキシ基を含んでいるアクリル共重合体とアミンとの開環付加反応によってつくることができる。このようなアクリル共重合体は、(i)グリシジル(メタ)アクリレートと、(ii)ヒドロキシル基含有アクリルモノマー、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、プラクセルFAおよびFMシリーズとして知られる2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加反応生成物と、(iii)その他のアクリル系および/または非アクリル系モノマーを共重合することによって得られる。その他のアクリル系および非アクリル系モノマーの例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルなどである。

【0017】このオキシ環含有アクリル樹脂は、エポキシ樹脂のオキシラン環をアミンで開環してカチオン性基を導入して(a)成分を製造するのと同様に、そのオキシラン環の全部を1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環し、カチオン性アクリル樹脂とすることができる。

【0018】他の方法として、アミノ基を有するアクリルモノマーを他のモノマーと共重合することによって直接カチオン性アクリル樹脂をつくることのできる。この

10

20

30

40

50

場合は、先にオキシラン環含有アクリル樹脂の製造に用いたグリシジル（メタ）アクリレートに代りにN、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジイソブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有アクリルモノマーを使用し、これをヒドロキシル基含有アクリルモノマーおよび他のアクリル系およびまたは非アクリル系モノマーと共重合することによってカチオン性アクリル樹脂が直接得られる。

【0019】カチオン性アクリル樹脂は、重合体の数平均分子量が1,000~20,000、好ましくは2,000~10,000の範囲内になるように常法によって前記モノマーを共重合することによって得られる。

【0020】カチオン性アクリル樹脂は、(a)成分のSP値より少なくとも0.5、好ましくは0.5~2.0低いSP値を持たなければならない。共重合体のSP値は構成モノマーのホモポリマーのSP値と、モノマー混合物中の各構成モノマーの重量分率を基にして計算によって求めることができる。従って使用する(a)成分のSP値を実測によって知れば、所望のSP値を有するカチオン性アクリル樹脂を設計することが可能である。SP値は樹脂の極性を示す指標であり、例えば水、ヘキサノールによる濁度法を用いて測定することができる。この樹脂は相対的に低いSP値を持つように設計する必要があるため、共重合モノマーとしてホモポリマーのSP値が低いモノマー、例えばイソブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル基の炭素数が4以上のアルキル（メタ）アクリレートを使用し、樹脂のSP値を所望範囲に設計すればよい。本発明の組成物が二層に分離するためにはこの樹脂のSP値が(a)成分のSP値より少なくとも0.5低くなくてはならない。しかしSP値の差があまり大きいと塗布密着性も低下するのでその差は2.0をこえないことが好ましい。

【0021】かくして得られたカチオン性アクリル樹脂はハーフブロックジイソシアネート化合物との付加反応によってブロックイソシアネート基が導入される。ハーフブロックジイソシアネートはジイソシアネート化合物の一方のイソシアネート基を公知のブロック剤でブロックしたものである。ジイソシアネート化合物としてはトリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族および脂環族ジイソシアネートを使用し得る。

【0022】使用し得るブロック剤はこの分野で良く知られており、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノール等の脂肪族アルコール；フェノール、ニトロフェノール、クレゾールおよびノニルフェノール等のフェノール類；ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム等のオキシム；カプロラクタム等のラクタムがある。ハーフブロックジイソシアネートはカチオン性アクリル樹脂1分子あたり少なくとも1分子付加させる。

【0023】先に述べたオキシラン環含有アクリル樹脂から出発して(b)成分を製造する場合、カチオン性基の導入とブロックイソシアネート基の導入は逆の順序、すなわち先にブロックイソシアネート基を導入し、その後カチオン性基の導入を行うこともできる。

【0024】(b)成分はヒドロキシル価が100~200の範囲でなければならない。これはモノマー混合物中のヒドロキシル基含有モノマーの重量分率から計算によってあらかじめ設計することができる。ヒドロキシル価がこの範囲に達しなければ塗布密着性が不満足であり、反対にこの範囲を上廻ると耐水性が不満足になる。

【0025】先に引用した先行技術によるエポキシ/アクリル系カチオン樹脂ブレンドを含むカチオン電着塗料組成物では、カチオン性基を導入し、かつハーフブロックイソシアネートを付加したカチオン性アクリル樹脂をブレンドしていない。本発明の(b)成分は自己架橋性であるため二層に分離した後のアクリル樹脂表面層の硬化が満足に行われ、またそれ自身電着に必要な電荷を持っているので満足な耐候性が得られるような高割合でブレンドすることが可能になる。

【0026】(c)成分

塗料分野においてブロックポリシアネート化合物は外部架橋剤として広く使用されている。これらは先にハーフブロックイソシアネート化合物に関して述べたジイソシアネート化合物のみならず、それらのトリメチロールプロパン付加体および三量体のような3官能以上のポリイソシアネート化合物を先に述べた公知のブロック剤でブロックしたものである。ただしハーフブロックジイソシアネートと異なり、すべてのイソシアネート基をブロックしなければならない。

【0027】塗料組成物

本発明の塗料組成物は、(a)成分と(b)成分とを、固形分重量比で80:20ないし30:70の割合で含むのが良い。この範囲において耐食性と耐候性の良好なバランスが達成される。塗料化は、(a)成分および(b)成分を(c)成分と共に別々に中和剤を含む水性媒体中に分散もしくは乳化し、その後ブレンドしても良いし、または(a)成分と、(b)成分と、(c)成分とを同時に中和剤を含む水性媒体中に分散もしくは乳化しても良い。

【0028】中和剤は塩酸、硝酸、リン酸、辛酸、酢酸、乳酸、スルファミン酸、アセチルグリシン等の無機

酸または有機酸である。水性媒体は水か、水と有機溶剤との混合物である。使用しうる溶剤の例としては炭化水素類（例えば、キシレンまたはトルエン）、アルコール類（例えば、メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、ケトン類（例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン）、エステル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）またはそれらの混合物が挙げられる。

【0029】ブロックポリイソシアネート硬化剤の量は、硬化時に樹脂中のヒドロキシル基の官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるのに十分でなければならず、一般に（a）成分と（b）成分の合計固形分100重量部あたり10～100重量部が使用される。中和剤の量は樹脂中のアミノ基の少なくとも20%、好ましくは30～60%を中和するのに足りる量である。

【0030】塗料は、ジブチルスズジラウレート、酢酸スズのようなウレタン開裂触媒を含むことができる。その量はブロックポリイソシアネート硬化剤の0.1～5重量%が通常である。

【0031】塗料はさらに、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、塩基性ケイ酸鉛、リンモリブデン酸アルミ等の防錆顔料、カオリン、クレイ、タルク等の体質顔料のほか、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの慣用の塗料用添加剤を含むことができる。

【0032】電着は、塗料の不揮発分を15～25%程度に調節し、被塗物を陰極とし、浴温15～35℃、負荷電圧100～400Vの条件で乾燥膜厚10～50μm、好ましくは20～40μmに電着し、その後100～200℃、好ましくは140～180℃にて10～30分間焼付けることによって行うことができる。その後電着塗膜の上に上塗りし、常法によって焼付けることにより、密着性および外観にすぐれた2コート仕上げが得られる。この方法は2コート2ベーク塗装方法であるが、焼付前の電着塗膜上にウェットオンウェットで上塗り塗料を塗装し、両者を同時に焼付けする2コート1ベーク塗装方法も可能である。

【0033】上塗り塗料としては通常の上塗り塗料を使用でき、例えばアクリル樹脂、アルキッド樹脂またはポリエステル樹脂とメラミン樹脂の組合せからなるアミノ

ウレタン塗料およびシラノール硬化型塗料などが用いられる。塗料の形態は、溶剤形、水性形または粉体形のいずれでもよい。また上塗り塗料を塗装する前に、必要に応じて耐チッピング性能等を付与するための塗料を前もって塗装してもよい。

【0034】以下に製造例、実施例および比較例により本発明を例証する。これらにおいて部および%は特記しない限り重量基準による。

【0035】製造例1

10 還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた5つ口フラスコに、メチルイソブチルケトン187.2部およびヘキサメチレンジイソシアネート168部を仕込み、窒素雰囲気下50℃に加熱保持した。これへジブチルスズジラウレート0.5部を加え、メチルエチルケトオキシム113.1部を滴下ロートから約30分かけて滴下し、滴下終了後同温度で約1時間反応させ、冷却し、NCO当量402のハーフブロックジイソシアネート溶液を得た。固形分60%。

【0036】製造例2

20 還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体（コロネートEII）199.1部とメチルイソブチルケトン31.6部を仕込み、窒素雰囲気下40℃に加熱保持した。これへジブチルスズジラウレート0.2部を加え、さらにメチルエチルケトオキシム87.0部を滴下ロートより2時間かけて滴下し、滴下終了後IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃で反応させた。反応終了後メチルイソブチルケトン38.1部およびブタノール1.6部を加え冷却し、固形分80%のブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

【0037】製造例3

30 還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、メチルイソブチルケトン56.3部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持する。これへ、グリシジルメタクリレート16.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.2部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート14.8部、n-ブチルメタクリレート58.1部、i-ブチルメタクリレート6.9部、およびi-ブチルパーオクトエート4.0部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後115℃に約1時間保持し、i-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下し、115℃で約30分保持し、固形分65%の樹脂溶液を得た。数平均分子量(Mn)6000。

【0038】冷却後これへN-メチルエタノールアミン8.5部を加え、窒素雰囲気下120℃で2時間反応させ、固形分約67%のアミン付加アクリル樹脂溶液を得た。

50 【0039】次にこの溶液を70℃へ冷却し、ジブチル

スズジラウレート0.1部を加え、製造例1のハーフブロックジソシアネート溶液を固形分として10.3部滴下ロートより約30分間かけて滴下し、IRスペクトルでイソシアネート基のピークが消失させるまで反応させた。

【0040】この溶液を60℃に保持し、製造例2のブロックポリシアネート硬化剤21.7部(固形分)を加えて混合した後、窒素雰囲気下50℃で30分保持し、酢酸2.6部を加えて中和し、脱イオン水でゆっくり希釈して固形分30%のアクリルエマルジョンAを得た。ヒドロキシル価157mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値10.3

【0041】製造例4

製造例3と同様にして、グリシジルメタクリレート10.0部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート18.0部、ラウリルメタクリレート56.8部およびスチレン15.2部を重合し、数平均分子量6000、固形分65%の樹脂溶液を得た。

【0042】この樹脂を製造例3と同様に、N-メチルエタノールアミン5.3部と反応させ、さらに製造例1のハーフブロックジソシアネート固形分15.1部を付加し、製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後脱イオン水で希釈して固形分30%のアクリルエマルジョンBを得た。ヒドロキシル価107mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値9.2

【0043】製造例5

製造例3において製造例1のハーフブロックジソシアネートの付加量を固形分として30.2部に変更した以外は製造例3と同様にして固形分30%のアクリルエマルジョンCを得た。ヒドロキシル価121mg KOH/g固形分

【0044】製造例6

還流冷却器、攪拌機および窒素導入管を備えた5つ口フラスコにメチルイソブチルケトン50部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持する。これへ2-ヒドロキシエチルメタクリレート20.0部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート21.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート19.1部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15.0部、ラウリルメタクリレート24.9部、およびγ-ブチルパーオクトエート4.0部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下し、滴下終了後115℃にて約1時間保持し、γ-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下し、115℃で約30分保持し、固形分65%の樹脂溶液を得た。数平均分子量6000、SP値10.9

【0045】この樹脂を製造例3と同様に製造例1のハーフブロックジソシアネート固形分10.3部と反応させ、製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後脱イオン水で希釈し、固形分30%のアクリルエマルジョンDを得た。ヒドロキシル価140mg KOH/g固形分

【0046】製造例7(比較例用エマルジョン)

製造例3と同様にして、グリシジルメタクリレート10.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート7.0部、メチルメタクリレート36.5部およびγ-ブチルアクリレート46.5部を重合し、数平均分子量6000、固形分65%の樹脂溶液を得た。

【0047】この樹脂へN-メチルエタノールアミン

5.3部を付加し、製造例3と同様にハーフブロックジソシアネート固形分10.3部と反応させ、製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後水で希釈し、固形分30%のアクリルエマルジョンEを得た。ヒドロキシル価82mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値10.4

【0048】製造例8(比較例用エマルジョン)

製造例3と同様にして、グリシジルメタアクリレート10.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート12.0部、メチルアクリレート9.9部、メチルメタクリレート47.2部およびエチルアクリレート20.9部を重合し、数平均分子量6000、固形分65%の樹脂溶液を得た。

【0049】この溶液へジブチルアミン9.1部を付加し、ハーフブロックジソシアネートを付加することなく製造例3と同様にして製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後水で希釈し、固形分30%のアクリルエマルジョンFを得た。ヒドロキシル価86mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値11.2

【0050】製造例9(比較例用エマルジョン)

製造例3において、ハーフブロックジソシアネートを付加しないことを除き製造例3と同様にして固形分30%のアクリルエマルジョンGを製造した。ヒドロキシル価179mg KOH/g固形分

【0051】製造例10

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート840部、メチルイソブチルケトン609部、およびジブチルスズジラウレート0.9部を仕込み、50℃へ昇温し、これへトリメチロールプロパン223.5部を内温が60℃をこえないように保って徐々に滴下した。次いでメチルエチルケトオキシム435部を内温が70℃をこえないように保って滴下した。滴下終了後IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃に1時間保持し、ブタノール32部を加え、冷却し、ブロックイソシアネート硬化剤を調製した。固形分70%

【0052】別に、同様な反応容器に、エポキシ当量950のビスフェノール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製エポトートYD-014)950部と、メチルイソブチルケトン(MIBK)237.5部を仕込み、100℃に加熱して完全に溶解させた。これへジエチレントリアミンMIBKジケチミンの73%MIBK溶液73.

11

4部と、N-メチルエタノールアミン60、1部を加え、115℃で1時間反応させてカチオン性エポキシ樹脂溶液を製造した。樹脂固形分80、5%、SP値11、4

【0053】このカチオン性エポキシ樹脂溶液832、3部、上で得たブロックポリイソシアネート硬化剤溶液*

1) 四級化剤の調製

成分	重量部	固形分量
2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDI (MIBK中)	320、0	304
ジメチルエタノールアミン	87、2	87、2
乳酸水溶液	117、6	88、2
エチレングリコールモノブチルエーテル	39、2	—

【0055】上記組成に従って、適当な反応容器を用い、室温で2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDIをジメチルエタノールアミンに加えた。混合物は発熱し、これを80℃で1時間攪拌した。次いで、乳酸を※

2) 顔料分散用ワニスの調製

成分	重量部	固形分量
エポン829 ¹	710、0	681、2
ビスフェノールA	289、6	289、6
2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDI (MIBK中)	406、4	386、1
1) の四級化剤	496、3	421、9
脱イオン水	71、2	—
エチレングリコールモノブチルエーテル	1584、1	—

¹ ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量193~203、シェル・ケミカル・カンパニー製

【0057】上記組成に従って、EPON829およびビスフェノールAを適当な反応容器に仕込み、窒素雰囲気下150~160℃へ加熱した。初期発熱反応が起こった。反応混合物を150~160℃で約1時間反応させ、次いで、120℃へ冷却後、2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDIを加えた。反応混合物を110~120℃に約1時間保ち、次いで、ブチルセロソル★

成分	重量部
顔料分散用ワニス	30、0 (固形分15、0)
脱イオン水	75、4
カーボンブラック	1、8
カオリン	20、0
ケイ酸鉛	6、0
二酸化チタン	72、2

【0060】実施例1~6および比較例1~3
製造例3~9のアクリルエマルジョンA~Gと、製造例10のエポキシエマルジョンとを、表1に示す割合で混合し、脱イオン水を加え、固形分約20%のカチオン電着塗料を得た。各塗料をリン酸亜鉛処理した冷延鋼板に

12

* 471、4部、n-ヘキシルセロソルブ65、0部を混合し、水酢酸18、5部で中和した後脱イオン水1737、8部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36、0%のエポキシエマルジョンを得た。

【0054】製造例11 (顔料分散ペースト)

※仕込み、さらにブチルセロソルブを反応混合物を65℃で約半時間攪拌し、四級化剤を得た

【0056】

★ブを加えた。次いで、85~95℃に冷却して均一化し、さらに1) の四級化剤を加えた。酸価が1になるまで混合物を85~95℃に保持し、顔料分散用ワニスを得た。樹脂固形分50%

【0058】3) 顔料分散ペースト

以下の成分混合物をサンドグラインドミルで分散し、粒度10μ以下になるまで粉砕して顔料分散ペーストを得た

【0059】

重量部
30、0 (固形分15、0)
75、4
1、8
20、0
6、0
72、2

乾燥膜厚約20μmになるように200ボルトで3分間電着し、水洗後180℃で20分間焼付けし、硬化塗膜の性能を評価し、表2に示す結果を得た。

【0061】

【表1】

表 1

成 分 (重量部)	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
	A	B	C	A	A	D	E	F	G
アクリルエマルション	1308.3	1308.3	1308.3	785.3	1701.7	1308.3	261.7	1308.3	1308.3
エポキシエマルション	1090.3	1090.3	1090.3	1527.2	763.6	1090.3	1963.6	1090.3	1090.3
顔料分散ペースト	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4
脱イオン水	1896.0	1896.4	1896.4	1982.1	1829.3	1896.0	2089.3	1896.0	1896.0

【0062】
表 2

* * 【表2】

特 性		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
	A c / E p ¹⁾	50/50	50/50	50/50	30/70	65/35	50/50	10/90	50/50	50/50
性	A c / E p ²⁾	56/44	56/44	56/44	35/65	70/30	56/44	12/88	56/44	56/44
	SP差	1.1	2.2	1.1	1.1	1.1	0.5	1.0	0.2	1.1
	OHV	157	107	121	157	157	140	82	86	179
	硬化反応基 ³⁾	1.3	2.0	4.0	1.3	1.3	1.3	1.3	0	0
テ ス ト 結 果	SWM400H ⁴⁾	80%	85%	80%	60%	90%	70%	10%	20%	75%
	SDT ⁵⁾	1.5mm	1.5mm	1.5mm	1.0mm	2.0mm	1.5mm	1.5mm	3.0mm	1.5mm
	上塗ゴバン目密着 ⁶⁾	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	50/100	100/100
	MIBKラビング ⁷⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	NSIC ⁸⁾	38	40	43	50	35	45	52	20	10

【0063】 1) 硬化剤を含む各エマルション中の樹脂固形分重量比

2) 硬化剤を除いた各エマルション中の樹脂固形分重量比

3) カチオン性アクリル樹脂1分子あたりのハーフブロックイソシアネート基の付加数

4) 塗板をサンシャインウエザオメーターへ取付け、400時間照射後60°グロスを測定し、初期60°グロスの保持率を求めた。

5) 塗板でナイフで素地に達するクロスカットを入れ、JIS-K5400に準じて塩水噴霧試験(5%食塩水、55℃)を240時間行い、粘着テープによってカット部両側から剥離した剥離部の最大幅

6) 膜厚約20μmの硬化電着塗膜上にアルキッド系上塗り塗料(日本ペイント株式会社製オルガセレクトシル

バー)を乾燥膜厚25~30μmにスプレー塗装し、140℃×20分焼付けして得られる塗膜に1mm×1mmのゴバン目100個を作り、その表面に粘着テープを粘着し、急激に剥離した後の塗面に残ったゴバン目の数を記録した。

7) メチルイソブチルケトンをしみ込ませたガーゼで塗膜を10往復こすり、乾燥後外観を評価した

○: 変化なし ×: 白ボケ著しい

8) 膜厚約20μmの硬化電着塗膜上にメタリックベース塗料(日本ペイント株式会社製06シルバー)およびクリア塗料を塗装し、焼付けた後、携帯式写像解明度測定器(スガ試験機械株式会社製HA-NSIC)により写像鮮明度を測定した(鉄と銅Vol.77, No.

7, 1075-1086(1991)参照

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/14	N H C		C 0 8 G 59/14	N H C